



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07232084 A**(43) Date of publication of application: **05 . 09 . 95**

(51) Int. Cl.

B01J 35/04
B01J 35/04
B01D 53/04
B01D 53/34
B01D 53/72
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 20/18
B01J 20/28
F01N 3/08
F01N 3/24

(21) Application number: **06272035**(22) Date of filing: **07 . 11 . 94**(30) Priority: **28 . 12 . 93 JP 05337546**

(71) Applicant:

NGK INSULATORS LTD

(72) Inventor:

ABE FUMIO
HARADA SETSU
OGAWA MASAHIITO

(54) **ADSORPTIVE/CATALYTIC ELEMENT FOR EXHAUST GAS PURIFICATION, ADSORPTIVE ELEMENT, EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM AND EXHAUST GAS PURIFICATION**

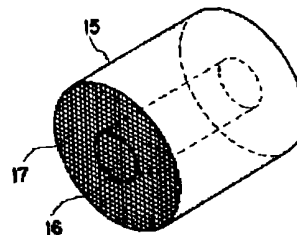
exhaust gas blown out of an internal combustion engine, especially, HC generated in large quantities at the time of cold start.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To make it possible to purify an organic substance contained in an exhaust gas efficiently by separating a hydrocarbon adsorptive layer from a catalytic layer having three-dimensional function or oxidation function in a direction at right angles to a gas flowing direction and in a certain cross-section, and causing these layers to be borne on a honeycomb structure partitioned by a diaphragm and with through holes arranged parallel to a gas flowing direction.

CONSTITUTION: An exhaust gas purification adsorptive/catalytic element consists of an adsorptive layer 17 with a hydrocarbon adsorptive function and a catalytic layer 16 with three-dimensional function or oxidation function borne on a honeycomb structure 15 partitioned by a diaphragm and with through holes arranged substantially parallel to a gas flowing direction. The adsorptive layer 17 and the catalytic layer 16 are borne by a structure, being separated in a certain cross-section, in a direction at right angles with the gas flowing direction. Consequently, it is possible to purify a harmful substance contained in an



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 3 2 0 8 4

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/04	301	L		
	ZAB			
B01D 53/04	ZAB	G		
53/34	ZAB			
53/72				

審査請求 未請求 請求項の数 35 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 6 - 2 7 2 0 3 5
(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 7 日
(31) 優先権主張番号 特願平 5 - 3 3 7 5 4 6
(32) 優先日 平 5 (1993) 12 月 28 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

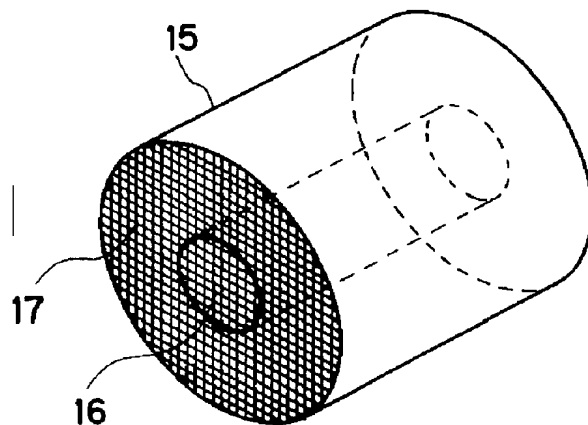
(71) 出願人 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
(72) 発明者 安部 文夫
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
日本碍子株式会社内
(72) 発明者 原田 節
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
日本碍子株式会社内
(72) 発明者 小川 雅人
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
日本碍子株式会社内
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用吸着・触媒体、吸着体、排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【構成】 隔壁によって仕切られた、ガス流れ方向に実質的に平行な多数の貫通孔を有するハニカム構造体 15 上に、炭化水素吸着能を有する吸着層と三元性能又は酸化性能を有する触媒層とが担持されてなる排ガス浄化用吸着・触媒体であって、前記ガス流れ方向と直角方向に、ある断面で吸着層と触媒層とが分離して担持されている排ガス浄化用吸着・触媒体。

【効果】 内燃機関から排出される排ガス中の有害成分、特にコールドスタート時に大量発生する H C を効率よく浄化することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 隔壁によって仕切られた、ガス流れ方向に実質的に平行な多数の貫通孔を有するハニカム構造体上に、炭化水素吸着能を有する吸着層と三元性能又は酸化性能を有する触媒層とが担持されてなる排ガス浄化用吸着・触媒体であって、前記ガス流れ方向と直角方向に、ある断面で吸着層と触媒層とが分離して担持されていることを特徴とする排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 2】 触媒層が担持された部分の断面積がハニカム構造体の断面積の 5 ~ 80 % である請求項 1 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 3】 吸着層が担持された部分の熱容量が、触媒層が担持された部分の熱容量より大である請求項 1 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 4】 触媒層が担持された少なくとも一部分のガス流れ方向に対する長さが、吸着層が担持された部分のガス流れ方向に対する長さより短い請求項 1 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 5】 触媒層が担持された少なくとも一部分の開口率が、吸着層が担持された部分の開口率より大である請求項 1 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 6】 吸着層中に触媒成分が含まれるか、又は吸着層の表面に触媒成分を含む層が被覆担持された請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 7】 吸着層がゼオライトを主成分とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 8】 ゼオライトの Si / Al モル比が 40 以上である請求項 7 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 9】 ゼオライト中に、Pt、Pd、Rh のうちの少なくとも一種の貴金属が含まれる請求項 7 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 10】 ゼオライト中に、周期表の IB 族元素 (Cu、Ag、Au) のイオンが少なくとも一種含まれる請求項 7 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 11】 ゼオライト中の IB 族元素のイオンの含有率が、ゼオライト中の Al 原子に対して 20 % 以上である請求項 10 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 12】 ゼオライト中に、更に Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Zn の各種イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンが含まれた請求項 10 記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 13】 触媒層が Pt、Pd、Rh のうちの少なくとも一種の貴金属を含む請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の排ガス浄化用吸着・触媒体。

【請求項 14】 隔壁によって仕切られた、平行な多数の貫通孔を有するハニカム構造体上に炭化水素吸着能を有する吸着層が担持されてなる排ガス浄化用吸着体であ

って、該ハニカム構造体の一部に排ガスが吹き抜ける吹き抜け部が形成されたことを特徴とする排ガス浄化用吸着体。

【請求項 15】 吹き抜け部がハニカム構造体の貫通孔と平行に形成された請求項 14 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 16】 吹き抜け部がハニカム構造体の貫通孔に対し所定の角度傾かせて形成された請求項 14 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 17】 吸着層中に触媒成分が含まれるか、又は吸着層の表面に触媒成分を含む層が被覆担持された請求項 14 ないし 16 のいずれかに記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 18】 吸着層がゼオライトを主成分とする請求項 14 ないし 17 のいずれかに記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 19】 ゼオライトの Si / Al モル比が 40 以上である請求項 18 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 20】 ゼオライト中に、Pt、Pd、Rh のうちの少なくとも一種の貴金属が含まれる請求項 18 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 21】 ゼオライト中に、周期表の IB 族元素 (Cu、Ag、Au) のイオンが少なくとも一種含まれる請求項 18 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 22】 ゼオライト中の IB 族元素のイオンの含有率が、ゼオライト中の Al 原子に対して 20 % 以上である請求項 21 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 23】 ゼオライト中に、更に Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Zn の各種イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンが含まれた請求項 21 記載の排ガス浄化用吸着体。

【請求項 24】 排気管内に請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の吸着・触媒体を少なくとも 1 つ設置し、更に該吸着・触媒体の排ガス流れ方向下流側に、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置してなることを特徴とする排ガス浄化システム。

【請求項 25】 更に、吸着・触媒体の排ガス流れ方向上流側にも、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置した請求項 24 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 26】 更に、吸着・触媒体と触媒体の間に電気通電加熱式ヒーターを設置した請求項 24 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 27】 更に、吸着・触媒体と触媒体の間、及び／又は吸着・触媒体の排ガス流れ方向上流側に設置した触媒体の更に上流側に電気通電加熱式ヒーターを設置した請求項 25 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 28】 排ガスを偏流させ、吸着・触媒体の触媒層が担持された部分の排ガス流量が、吸着層が担持さ

れた部分の排ガス流量より大きくなるようにした請求項 2 4 ないし 2 7 のいずれかに記載の排ガス浄化システム。

【請求項 2 9】 更に、吸着・触媒体の排ガス流れ方向下流側に設置された触媒体よりも排ガス流れ方向上流側に、請求項 1 4 ないし 2 3 のいずれかに記載の吸着体を少なくとも 1 つ設置した請求項 2 4 ないし 2 8 のいずれかに記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3 0】 排気管内に請求項 1 4 ないし 2 3 のいずれかに記載の吸着体を少なくとも 1 つ設置し、更に該吸着体の排ガス流れ方向下流側に、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置してなることを特徴とする排ガス浄化システム。

【請求項 3 1】 更に、吸着体の排ガス流れ方向上流側にも、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置した請求項 3 0 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3 2】 更に、吸着体と触媒体の間に電気通電加熱式ヒーターを設置した請求項 3 0 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3 3】 更に、吸着体と触媒体の間、及び／又は吸着体の排ガス流れ方向上流側に設置した触媒体の更に上流側に電気通電加熱式ヒーターを設置した請求項 3 1 記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3 4】 排ガスを偏流させ、排ガス流の一部が吹き抜け部を通過するようにした請求項 3 0 ないし 3 3 のいずれかに記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3 5】 請求項 2 4 ないし 3 4 のいずれかに記載の排ガス浄化システムを用い、内燃機関のコールドスタート時に発生する排ガス中の炭化水素等が吸着・触媒体及び／又は吸着体の吸着層に吸着され、該吸着層の排ガスによる温度上昇に伴って該吸着層から脱離していく過程において、ある一定期間排ガス中に酸化性ガスの添加を行うか、又は燃焼用空気と燃料量との調節を行うことにより、酸素過剰の排ガス組成とし、脱離した炭化水素等を吸着・触媒体及び／又は触媒体の触媒層で燃焼せしめることを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素（H C）等を効果的に浄化できる排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 米国排ガス規制強化に対応する F T P 試験（L A - 4 モード）では、エンジクランク後のコールドスタート時、1 4 0 秒以内（1 山加速以内）に全 H C エミッション量の 7 ～ 8 割を放出する。しかし、この間、従来の三元触媒は作用温度に到達するまでかなりの時間がかかるため、大部分の H C は浄化されないまま放出されることになる。

【0 0 0 3】 この問題を解決するために、電気通電加熱方式の触媒（Electrically-Heated Catalyst；以下、「E H C」という）や、ゼオライトを主成分とする吸着材を排ガス管路中に配設する技術が提案されている。例えば、特開平 5 - 3 1 3 5 9 号公報には、E H C、吸着体、メイン触媒の三要素が順序は任意であるが、排ガス流路に直列に配置された自動車排ガス浄化用触媒コンバーターが開示されている。また、S A E p a p e r N o . 9 2 0 8 4 7 には、触媒が十分に活性化された段階で H C を脱離させる方法として、吸着材の上流側にバルブを設置するバイパス方式が提案されている

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平 5 - 3 1 3 5 9 号公報においては、上記の三要素について、コールドスタート時のエミッション低減のために最適な配置を特に開示しておらず、E H C への投入電力を低く抑えること等に関しての考慮もなされていない。また、S A E p a p e r N o . 9 2 0 8 7 4 のようにバイパス方式を採用したものは、浄化能の点では好適に作用するが、システムが複雑となること及び配管中の耐熱バルブの信頼性が乏しくなること等実用上多くの問題がある。

【0 0 0 5】 本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バイパス方式等のように複雑なシステムを要することなく、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する H C 等を効果的に浄化できる排ガス浄化用吸着・触媒体、吸着体、排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法を提供することにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、隔壁によって仕切られた、ガス流れ方向に実質的に平行な多数の貫通孔を有するハニカム構造体上に、炭化水素吸着能を有する吸着層と三元性能又は酸化性能を有する触媒層とが担持されてなる排ガス浄化用吸着・触媒体であって、前記ガス流れ方向と直角方向に、ある断面で吸着層と触媒層とが分離して担持されていることを特徴とする排ガス浄化用吸着・触媒体、が提供される。

【0 0 0 7】 また、本発明によれば、隔壁によって仕切られた、平行な多数の貫通孔を有するハニカム構造体上に炭化水素吸着能を有する吸着層が担持されてなる排ガス吸着体であって、該ハニカム構造体の一部に排ガスが吹き抜ける吹き抜け部が形成されたことを特徴とする排ガス浄化用吸着体、が提供される。

【0 0 0 8】 更に、本発明によれば、排気管内に上記のような排ガス浄化用吸着・触媒体を少なくとも 1 つ設置し、更に該吸着・触媒体の排ガス流れ方向下流側に、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置してなることを特徴とする排ガス浄化システム、が提供される。

【0009】更に、本発明によれば、排気管内に上記のような排ガス浄化用吸着体を少なくとも1つ設置し、更に該吸着体の排ガス流れ方向下流側に、ハニカム構造体上に触媒層が担持されてなる触媒体を設置してなることを特徴とする排ガス浄化システム、が提供される。

【0010】更にまた、本発明によれば、上記のような排ガス浄化システムを用い、内燃機関のコールドスタート時に発生する排ガス中の炭化水素等が吸着・触媒体及び／又は吸着体の吸着層に吸着され、該吸着層の排ガスによる温度上昇に伴って該吸着層から脱離していく過程において、ある一定期間排ガス中に酸化性ガスの添加を行うか、又は燃焼用空気と燃料量との調節を行うことにより、酸素過剰の排ガス組成とし、脱離した炭化水素等を吸着・触媒体及び／又は触媒体の触媒層で燃焼せしめることを特徴とする排ガス浄化方法、が提供される。なお、本発明において、ハニカム構造体とは、隔壁によって仕切られた、平行な多数の貫通孔を有する構造体を意味し、板状型等をも含む。

【0011】次に、本発明の基本原理を説明する。通常、配管内に吸着体と触媒体とが排ガス流れ方向の上流側から順に配設された場合、コールドスタート時に吸着体が排ガスによって加熱され、次いで触媒体が加熱されるため、上流側の吸着体が下流側の触媒体より常に先に温度上昇する。したがって、吸着体の吸着層がHCを好適に吸着し、脱離し始める時（80～100℃位）に、下流側の触媒体はまだ着火温度に到達していない（100℃未満）ので、結果的に脱離したHCは未浄化のまま系外へ流出する。また、仮に吸着体の吸着層に触媒成分が含まれていたとしても、脱離したHCの浄化効率は不十分である。以上の問題に対し、本発明は、特定の吸着・触媒体又は吸着体を用いて下流側の触媒体の昇温速度を増し、上流側の吸着・触媒体又は吸着体から脱離したHCを効率的に浄化せしめるものである。

【0012】基本原理を特定の吸着・触媒体を例にとって説明すると、HCが最も多量に発生するスタートのアイドリング時は排ガス流量が少なく、吸着・触媒体の入口面に比較的均一に排ガスが流れ込むため、吸着・触媒体の吸着層が担持された部分（以下、「吸着部」という）に多くのHCが吸着される。次に、加速段階では排ガス流量が多くなるが、この場合、好ましくは、吸着・触媒体の触媒層が担持された部分（以下、「触媒部」という）に多くの排ガスが流れるように、配管構造を工夫するか、吸着・触媒体の直前もしくは直後に排ガス流ガイド等を配置する。

【0013】これとは別の手法として、触媒部の少なくとも一部分のガス流れ方向に対する長さを、吸着部のガス流れ方向に対する長さより短くする手法もとれる。また、触媒部の少なくとも一部分の開口率を吸着部の開口率より大きくするといった手法も用いられる。ここで、開口率とは、ハニカム構造体の断面積に対する、隔壁に

よって仕切られた貫通孔の断面積の総和すなわちガス通過面積の割合を意味する。さらには、吸着層の昇温速度を抑える（HCの脱離開始時期を遅らせる）目的で、種々の方法を用いて吸着部の熱容量を触媒部の熱容量より大きくする手法も用いられる。これらの手法により、加速段階においても、吸着・触媒体の吸着部は排ガスによる加熱を受けにくく、あるいはそれ自体昇温しにくい構造を有することになるため、引き続きある一定期間HCを吸着し続け、HCの脱離へ至る。

10 【0014】一方、吸着・触媒体の触媒部は、前述の手法等により急峻に加熱され、早期に着火して大きな反応熱を生み、これが対流伝熱によって下流側に配設した触媒体を確実に着火に至らしめる。すなわち、吸着・触媒体の吸着部の昇温を極力抑え、触媒部と下流側の触媒体の昇温を極力速めることにより、結果的に吸着部から脱離したHCは、少なくとも下流側に配置した既に着火状態にある触媒体によって浄化される。

20 【0015】具体的には、吸着部からHCが脱離し始めた時、下流側の触媒体が150℃以上、好ましくは250℃以上の温度に到達しているようにすることが望ましい。また、脱離したHCを浄化するために不足する酸化剤は、二次空気の導入あるいは燃焼用空気と燃料量の調節によって補給される。なお、ハニカム構造体の材料としては、メタル質のものを用いてもよいが、セラミック、特に多孔質のコーゼライトを用いると、熱伝導が悪く、触媒部から吸着部に熱が伝わりにくいため、吸着部の温度が容易に上昇せず、HCの脱離時期をより遅らせることができるので好ましい。

30 【0016】また、吸着層のみが担持され、一部の排ガスが吹き抜ける構造の吸着体を配するシステムにおいては、排ガスの熱の一部が吸着体を通り抜けて直接吸着体の下流側の触媒体を加熱し、触媒体を早期に着火することができる。本発明においては、以下の吸着・触媒体、吸着体及びシステムが好適に使用される。

40 【0017】〔吸着・触媒体〕円形断面を持つハニカム構造体において、断面中心よりある半径を持ち、排ガス流れ方向に円柱状に延びた部位に触媒層を担持し、その外周部に吸着層を担持したものが好ましい。また、触媒部の断面積がハニカム構造体の断面積の5～80%であると触媒の早期着火に特に好ましい。ハニカム構造体の断面形状や触媒部の断面形状が円形でない場合でも、触媒部のハニカム構造体に対する断面積比は5～80%の範囲とするのが好ましい。触媒部のハニカム構造体に対する断面積比が5%未満では、触媒部の早期着火による反応熱が小さく、下流側の触媒体の昇温が不十分なものとなり、80%を超えると、吸着部の吸着能が低下する。

50 【0018】更に、吸着部と触媒部の温度差を大きくするために、吸着部のリブ厚を大きくする、セル密度を高くする、吸着部におけるハニカム構造体材料の気孔率を

小さくする、吸着部の材質をメタルハニカム等の熱容量の大きな材質とする、吸着層の担持量を増やす等により、吸着部の熱容量を触媒部の熱容量より大きくすることが好ましい。なお、触媒部については逆のことが言え、触媒部の熱容量を吸着部のそれより小さくする種々の手法が用いられる。中でも、触媒部のリブ厚を小さくする、セル密度を低くする、触媒層の担持量を減らす等の手法は触媒部の開口率を増大させ、その結果、触媒部の低熱容量化、低圧損化にも寄与するので好ましい。

【0019】また、触媒部の少なくとも一部分の排ガス流れ方向に対する長さを、吸着部の排ガス流れ方向に対する長さより短くすることが好ましく、これにより、触媒部の熱容量が小さくなるとともに、圧損が小さくなるため、エンジン加速時に多くの排ガスが流れ、触媒部が早期に着火する。このように触媒部を短くした状態は、ハニカム構造体の排ガス流れ方向の一部のみに触媒層を担持することでも得られるが、図3の斜視図(a)及び断面図(b)に示すように、ハニカム構造体15の一部をくりぬいて、触媒部16の排ガス流れ方向の一部を空洞化することで、触媒部16の排ガス流れ方向に対する長さを、吸着部17のそれより短くするのが特に好ましい。

【0020】また、触媒部又は吸着部は、どちらか一方が他方を取り囲む状態でなくてもよく、更に触媒部又は吸着部がそれぞれ2箇所以上に分かれていてもよい。また、吸着・触媒体の前端部若しくは後端部又は長さ方向の少なくとも一部の断面の全体あるいは一部が、吸着部あるいは触媒部となっていてよく、吸着部あるいは触媒部が排ガス流れ方向に連続していなくてもよい。

【0021】〔吸着体〕排ガスが吹き抜ける吹き抜け部を形成したハニカム構造体で、吹き抜け部以外の部分には吸着層が担持されており、吹き抜け部はハニカム構造体の一部が排ガス入口から出口まで排ガス流れ方向と平行に何も担持されていないものでもよいが、その部分が空洞となっているものが好ましい。空洞部又は非担持部は2箇所以上でもよい。空洞部又は非担持部の断面積は、ハニカム構造体断面積の50%未満であることが好ましい。また、吹き抜け部は、ハニカム構造体の貫通孔と平行に形成してもよいし、貫通孔に対し所定の角度傾かせて形成し、一部の排ガスはその吹き抜け部を通過し、一部の排ガスが吸着層担持部へ流れ込んで、HCの吸着・脱離が行われる構造としてもよい。

【0022】〔システム〕吸着・触媒体の下流側に吸着部から脱離したHCを浄化するための触媒体を設ける。更に、吸着・触媒体の上流側に早期着火用の触媒体を設けることが好ましく、特に上流側触媒体の反応熱を迅速に吸着・触媒体の触媒部に伝達するよう設計することが好ましい。これらの触媒体はハニカム構造体上に触媒層が担持されたものである。また、吸着・触媒体とその上流側及び／又は下流側に設置した触媒体との間、及び／又は吸着・触媒体の上流側に設置した触媒体の更に上流

側に電気通電加熱式のヒーター又はEHCを設けることで、吸着・触媒体の吸着部のHC脱離コントロール、触媒部の早期着火、及び／又は触媒体の早期着火が可能となり好ましい。また、排気管の形状・構造を工夫するか、ジャマ板や排気流ガイド等の設置により、排ガスを偏流させることで、エンジン加速時に吸着・触媒体の触媒部に吸着部よりも多量の排ガスを流し、触媒部を早期着火させる設計でもよい。

【0023】また、吸着体と吸着・触媒体とを組み合わせ、排ガス流内に連続して設置し、これらが全体として吸着・触媒体の機能を発揮するよう設計することも好ましいシステムである。この場合、これらの吸着体と吸着・触媒体を組み合わせたものの下流側には、吸着体から脱離したHCを浄化するための触媒体が必要であり、更にこれらの上流側にも触媒体が設けられることが好ましい。一方、吸着・触媒体の代わりに吸着体を組み込んだシステムも吸着・触媒体を組み込んだシステムと基本的に同一であり、吸着体の下流側に吸着体から脱離したHCを浄化するための触媒体を設ける。更に、上述した吸着・触媒体を組み込んだシステムと同様に、電気通電加熱式ヒーターを設けたり、排ガスを偏流させて排ガス流の一部が吸着体の吹き抜け部を通過するような構成としたシステムも好適に使用できる。吸着・触媒体や吸着体は、それぞれ複数個設けてもよい。

【0024】更に、FTP試験全体の浄化特性も向上させるため、これら吸着・触媒体及び／又は吸着体を使用したシステムの下流側に、エンジン排気量に対してある程度の容量を持った触媒体を設置することが好ましい。吸着・触媒体及び／又は吸着体を含んだシステムの設置位置としては、触媒層の早期着火のため、エンジン近傍に設置することが好ましい。また、吸着・触媒体及び／又は吸着体とその上流・下流に設置される触媒体との間隔は、上流側の触媒層で発生した反応熱を迅速に下流側の触媒層に伝え、下流側の触媒層の着火を促進させるため、近接していることが好ましい。

【0025】コールドスタート時に発生したHCを好適に低減するためには、少なくとも触媒体又は触媒部が早期着火することが肝要である。通常コールドスタート時に起こり得る燃料リッチ領域では、触媒体又は触媒部による燃焼反応が起こりにくく、加えて反応熱による加熱促進効果も期待できないので、最もエンジンに近い触媒体又は吸着・触媒体の上流側から酸化性のガス（例えば二次空気）を導入するための酸化性ガス導入機構（例えば二次空気導入機構）を設置するか、燃料量と燃焼用空気の量との調節を行うための燃料-燃焼用空気調節機構（A/F調節機構）を設置して、コールドスタート時に酸素過剰へ排ガス組成を調節する必要がある。

【0026】なお、ここでいう酸素過剰の排ガス組成とは、通常の格別な制御手段を有さない内燃機関のコールドスタート時の排ガス組成に対し、酸素過剰側の組成を

とることを意味する。具体的には、ガソリン車を例にとるならば、空燃比で14.0(弱還元側)以上、好ましくは14.6~19.0(当量点から酸化側)のリーン側にシフトさせる。このようにリーン側にシフトさせることにより、触媒体(又は触媒部)の酸化活性が飛躍的に向上する。なお、改質ガソリンやメタノール等を燃料にする場合には、理論空燃比そのものが変わるので、このような場合には前述の空燃比を当量比入で換算して、同一の値になるよう、好ましくはリーン側にシフトさせる。

【0027】また、吸着部又は吸着体に吸着されたHCが、吸着部又は吸着体から脱離し始めた時、一時的に排ガス組成は還元側にシフトするので、この時、触媒部又は下流側の触媒体が着火温度に到達していても、脱離したHCの燃焼反応が不十分な場合もあり得る。このため、吸着・触媒体又は下流側の触媒体の前方(上流側)に、少なくとも1つの酸化性ガス導入機構及び/又は燃料-燃焼用空気調節機構を設置して、脱離したHCを触媒部又は触媒体で効率よく燃焼させ得る酸素過剰の排ガス組成とすることが必要である。すなわち、触媒部又は触媒体を早期着火するため、及び吸着部又は吸着体から脱離したHCを触媒部又は下流側の触媒体で好適に除去するための2つの目的で、酸化性ガス導入機構及び/又は燃料-燃焼用空気調節機構が必要となる。

【0028】なお、吸着部又は吸着体に吸着されたHCが吸着部又は吸着体から脱離し始めたことを検知可能な検出手段、例えばO₂センサーやHCセンサーを、少なくとも吸着・触媒体又は吸着体と下流側の触媒体との間に設置して、HCの脱離をこの検出手段で検知し、その信号に従って酸化性ガス導入機構あるいは燃料-燃焼用空気調節機構を作動させることが好ましい。触媒部又は触媒体を早期着火させるためには、一般には吸着・触媒体又は触媒体の最前方に搭載されたA/F調節用O₂センサーの信号に従うか、あるいは予めコールドスタート時に起こり得るリッチ領域を回避するための外部プログラムに従って、酸化性ガス導入機構又は燃料-燃焼用空気調節機構を作動させる。酸化性ガス導入機構と燃料-燃焼用空気調節機構を両方併設してもよい。

【0029】また、吸着部又は吸着体から脱離したHCを下流側の触媒体で好適に燃焼させるために、酸化性ガス導入機構は、少なくとも下流側の触媒体の前方(上流側)の任意の位置に1箇所設けるが、前述の最もエンジンに近い触媒体又は吸着・触媒体の触媒部の早期着火のために、その上流側に設ける酸化性ガス導入機構と兼用することができ、また別個に配置してもよい。更に酸化性ガス導入機構を複数個設ける場合は、個別に制御してもよく、また連動させてもよい。

【0030】内燃機関から排出されるHC、CO、NO_x等の有害成分を好適に除去せしめるため、吸着・触媒体の触媒部及び触媒体は、触媒層として、少なくともP

t、Pd、Rhのうちの少なくとも一種の貴金属を含有する耐熱性酸化物が、耐熱性無機質からなるハニカム構造体上に被覆されてなるものであることが好ましい。ハニカム構造体の材質としては、耐熱性、耐熱衝撃性の点から、コーディエライトやフェライト系ステンレスであることが好ましい。

【0031】なお、これらの貴金属は、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂等の耐熱性酸化物及びこれらの複合酸化物に担持して用いられる。特に100m²/g以上の比表面積からなるAl₂O₃を用いると貴金属が高分散に担持され低温着火特性と耐熱性が向上し好ましい。更に、耐熱性酸化物にはCeO₂、La₂O₃、CeO₂-ZrO₂等の酸素貯蔵能がある酸化物を5~30wt%添加すると、定常活性が向上し特に好ましい。触媒部又は触媒体中の貴金属の総担持量は20~130g/ft³が好ましく、またRh担持量は2~30g/ft³の範囲が好ましい。また、Pdのみを40~200g/ft³担持させることで、低温着火が可能となり好ましい。

【0032】吸着部又は吸着体は、前述の耐熱性無機質からなるハニカム構造体上にゼオライトを主成分とする吸着層が被覆されたものであることが好ましい。HC等の有害成分を吸着し得る吸着材としては、ゼオライト、活性炭等があるが、バイパス方式を用いることなく排気系に吸着体を配設するには、少なくとも500℃以上の耐熱性が必要であり、ゼオライトを用いるのが好ましい。ゼオライトは、天然品、合成品のいずれでも良く、また種類は特に限定されないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点でSi/Alモル比が40以上のものが好適に用いられる。具体的にはZSM-5、USY、β-ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等が好適に使用できる。

【0033】また、ゼオライトは、一種だけでなく複数種を組み合わせることもできる。例えば、ゼオライトのミクロ孔の大きさが約0.55nmと比較的小さな細孔をもつZSM-5は、プロペン等の小分子の吸着に有利であり、逆にトルエンやキシレンの如く大分子の吸着には不向きである。これに対し、ミクロ孔の大きさが約0.74nmの比較的大きな細孔をもつUSYは、プロペン等の小分子の吸着は不利であり、トルエンやキシレン等の大分子の吸着に有利である。したがって、ZSM-5とUSYを混在させてハニカム構造体に被覆するのも好適な手法の1つである。更に、ガス流れ方向に対してZSM-5とUSYを区分して担持するようにしてもよく、この場合、ZSM-5は150℃の比較的高い温度まで吸着保持できるので上流側に担持することが好ましい。

【0034】なお、ゼオライトは単独でも吸着材として使用できるが、HC等の吸着時に並発するコーキングを制御するためにPt、Pd、Rhのうちの少なくとも一種以上の貴金属を担持するのが好ましく、これによりゼ

オライトの吸着能が低下することなく再生できる。ゼオライトに担持される貴金属としては、Pdが最も安価で再生能が高く好ましい。また、貴金属の担持方法は、熱的安定性の点でイオン交換法によるのが好ましい。更に、貴金属の担持量は、5~40g/lit³（ハニカム体積）が、コスト及び再生能の点で好ましい。ゼオライトをハニカム構造体に担持する場合、必要に応じて5~20wt%のAl₂O₃やSiO₂の無機バインダーを含ませてもよく、これによりHC等の吸着能をそこなうことなく強固に担持される。

【0035】以上のように、ゼオライトに貴金属を担持させた場合、結果として、貴金属はゼオライトの再生能だけではなく触媒作用も有するが、ゼオライト中の貴金属は凝集し易く、触媒としては耐久性が不十分であるので、ゼオライトからなる吸着層に触媒体で用いる触媒層と同等の触媒成分を含有させる、あるいは、吸着層の表面に触媒成分を含む触媒層を被覆して用いることができる。この場合、吸着部又は吸着体は耐久性のある触媒成分を含むことになるので、コールドスタート以降の定常走行時にも好適に浄化能を示し好ましい。また、触媒成分を添加することは、ゼオライトのコーキングを抑制する効果があるので、ゼオライト中に貴金属を添加する必要は必ずしもない。

【0036】また、ゼオライト中に周期表のIB族元素（Cu、Ag、Au）のイオンを少なくとも一種含ませるのも、ゼオライトのHC吸着能を向上させるので好ましい。この場合、上記イオンの含有率が小さいとHC吸着能向上に対して効果が薄いので、ゼオライトの上記イオンの含有率は、ゼオライト中のAl原子に対して20%以上であることが好ましく、40%以上であるとより好ましい。これらのイオンは先述した貴金属と任意に組み合わせゼオライト中に含ませてもよい。更に、上記IB族元素のイオンに加えて、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Znの各種イオンから選ばれる少なくとも一種のイオン、好ましくはMg、Ca、Fe、Crのイオンのうちの少なくとも一種のイオンをゼオライト中に含有させると、耐熱性が向上し望ましい。

【0037】吸着部又は吸着体において、吸着層の表面に触媒層を被覆する好ましい例の1つとして、ハニカム構造体の表層に貴金属が担持されたZSM-5、USY、β-ゼオライト等の高シリカ含有ゼオライトを第1層として被覆し、更にその表面に貴金属が担持されたAl₂O₃-CeO₂複合酸化物を第2層として被覆した層型の吸着・触媒体又は吸着体が挙げられる。このような層型の吸着・触媒体又は吸着体は、第2層の主成分であるAl₂O₃がコールドスタート時の排ガス中に含まれるH₂Oを選択的に吸着するブレドライヤーの効果をもち、第1層が受け持つHC等の吸着を高める。加えて、排気温の上昇とともに表層側の触媒成分を含む第2層が

ら加熱され、第1層のゼオライト成分が吸着したHC等を脱離する時点で第2層の触媒が好適に作用する。このHC等が脱離する時点で、酸化性ガスの添加、又は燃焼用空気の量と燃料量の調節により酸素過剰の排ガス組成としてあることが不可欠であり、これにより第2層の触媒作用が飛躍的に向上する。

【0038】なお、ハニカム構造体に、貴金属が担持された触媒成分と、ゼオライト成分とが層型ではなく混在された状態で担持されていても、比較的良好に作用する。ゼオライト成分と触媒成分の重量比は、50~85:15~50であり、ゼオライト成分を多く含むことが好ましい。ハニカム構造体への担持量は、ゼオライト成分が0.05~0.40g/cc、触媒成分が0.02~0.20g/ccの範囲とするのが好ましい。

【0039】本発明では、排気系中に、触媒部又は触媒体の早期着火を達成する目的で、少なくとも1つの電気通電加熱式ヒーター（Electrical Heater；以下、「EH」という）を配置することも好ましい。EHは、フェライト等の耐熱性金属質からなるハニカム構造体に通電のための電極を設けて構成したものであることが、圧損、耐熱性の点で好ましく、更にこのEH上に少なくとも貴金属を含有する耐熱性無機酸化物からなる触媒層を被覆してEHC（すなわち、電気通電加熱方式の触媒体）として用いると、触媒の反応熱の助けをかりてヒーターの加熱に要する電力を低減できるためより好ましい。

【0040】本発明の排ガス浄化方法において、浄化システム中の触媒部又は触媒体を活性化するためには酸化性ガスを導入すればよく、酸化性ガスとしては酸素、O₂、二次空気等を用いることができるが、これらのうちエアポンプ等の簡易な装置で導入可能な二次空気が最も好ましい。酸化性ガスを導入する時期は、吸着・触媒体又は触媒体をエンジン近傍に配置している場合は、排ガスの排気熱による加熱が速いので、エンジン始動時と実質的に同時に導入を開始してもよい。また、導入停止時期は、エンジンの暖機とともにA/F調節用O₂センサーが作動し、当量比で運転されたときが目安となり、ヒーター付O₂センサーの場合はエンジンクランク後から20~50秒、ヒーター無O₂センサーの場合はエンジンクランク後から40~140秒程度経過した時点である。

【0041】一方、吸着部又は吸着体から脱離したHCを触媒部又は下流側の触媒体で効率よく燃焼せしめるために導入する酸化性ガスの導入時期は、吸着・触媒体又は吸着体下流側の検出手段（O₂センサー、HCセンサー等）によって検知するのが好ましい。導入量は、吸着・触媒体又は下流側の触媒体に対し、排ガス組成が酸素過剰になればよく、検出手段からの出力をフィードバックして制御する方法も用いることができる。一般に吸着部又は吸着体の温度が80~100℃を越えた場合にH

Cは脱離し始めるので、導入開始時期は吸着体の位置にも依存するが、エンジンクランク後から50秒間の間に導入を開始し、導入の停止はエンジンクランク後から40～140秒程度経過した時点である。

【0042】EHやEHCを併用する場合は、酸化性ガスの導入と同時に電圧を印加すると、吸着部より脱離したHCが触媒部やその下流の触媒体などで効率よく浄化され好ましい。酸化性ガスの導入量は、エンジン排気量によっても異なるが、50～300l/min程度とする。必要以上に導入すると、触媒部又は下流の触媒体を冷却することになるので、空燃比が当量点近傍になるように導入するのが最も好ましい。酸化性ガス導入量は一定としても、また適宜可変させてもよい。

【0043】酸化性ガスを導入する方法の他に、エンジンの運転方法、すなわち燃焼用空気量と燃料量とを調節して酸素過剰の排ガス組成を得る方法によっても、同様の効果が得られる。例えば、エンジン点火後、オープンループ制御(O_2 センサー使用せず)にて、エアフローセンサー等で検知した空気量に対し、理論燃料より少ない燃料を導入するか、あるいは O_2 センサーを用い、予めある一定期間、例えばリーン側へ制御するようコンピューターにて調整するか、さらには、空燃比によりセンサー出力が直線的に変化するPEGOセンサー等を用いて、ある一定期間、例えばリーン側に制御する方法などがある。

【0044】エンジンの点火時は、操作性の点から燃料リッチの状態をとり得るため、これらの方法を用いて排ガス組成を制御できる装置が通常のシステムに加えて必要となる。センサーを用いて排ガス組成を制御する方法は、精度の点で優れるが、センサー自体暖機されるのに時間を要する。これはヒーター付きセンサー等を用いることによりかなりは改善されるものの、エンジンクランク後比較的早く酸素過剰の排ガス組成を得るためには、酸化性ガスを導入するか、センサー以外の制御装置を用いることが好ましい。また、酸化性ガス導入と、燃焼用空気量と燃料量の調節との両方の方法を併用して酸素過剰の排ガス組成を得ることも好適な手法の1つである。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】[吸着・触媒体の作製]：

吸着・触媒体I：直径14.4mmφ、長さ100mmの日本碍子(株)製コーゼライト質ハニカム構造体(リブ厚150μm、セル密度400セル/平方インチ)の断面の中心点から半径4.4mm、貫通孔の軸方向長さ100mmの円柱部に $\gamma-Al_2O_3 \cdot CeO_2$ (重量比70:30)を0.23g/cc担持し、次いで、Pd、Pt、Rhを6:5:1の比となるよう80g/l¹担持し、550℃で焼成して触媒層とした。次に、その外周

部にThe PQ Corporation製のZSM-5(Si/Al モル比=280)を0.15g/cc担持し、550℃で焼成して吸着層とした。以上のようにして、図1に示すように、ハニカム構造体15の断面中央部に触媒層が担持された触媒部16が形成され、その外周部に吸着層が担持された吸着部17が形成された吸着・触媒体Iを得た。

【0047】吸着・触媒体II；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体を用い、その断面の中心から半径5.2mm、貫通孔の軸方向長さ100mmの円柱部に、吸着・触媒体Iと同様にZSM-5を担持、焼成し、その外周部に、吸着・触媒体Iと同様に触媒層を担持、焼成した。以上のようにして、図2に示すように、ハニカム構造体15の断面中央部に吸着層が担持された吸着部17が形成され、その外周部に触媒層が担持された触媒部16が形成された吸着・触媒体IIを得た。

【0048】吸着・触媒体III；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体の断面の中心から半径4.4mm、貫通孔の軸方向長さ50mmの部分を作りぬき、吸着・触媒体用担体とした。次に、 $\gamma-Al_2O_3 \cdot CeO_2$ (重量比70:30)にPd(NO_3)、水溶液を用いてPdを含浸し、乾燥後550℃で焼成してPd担持 $\gamma-Al_2O_3 \cdot CeO_2$ 複合酸化物を得た。この複合酸化物を上記吸着・触媒用担体の断面の中心から半径4.4mm、貫通孔の軸方向長さ50mmの部分(くりぬいた部分から貫通孔軸方向に延長した部分)に0.1g/cc担持し、550℃で焼成して触媒層とした。触媒層のPd担持量は150g/l¹となった。次に、ZSM-5に(NH_4)₂Pt(NO_3)₆を用いて90℃で4時間処理してPtをイオン交換し、乾燥後550℃で焼成してPt-イオン交換ゼオライト粉末を得た。この粉末を上記触媒層を担持した部分の外周部に担持し、550℃で焼成し、第1層とした。第1層の担持量は0.15g/cc、Pt量は33.3g/l¹となった。次に、同様に $\gamma-Al_2O_3$ にRhをブレドープした粉末を第1層の上に担持、焼成し、第2層とした。第2層の担持量は0.05g/cc、Rh量は6.7g/l¹となった。更に、 $\gamma-Al_2O_3$ にPdをブレドープした粉末を第2層の上に担持、焼成し、第3層とした。第3層の担持量は0.03g/cc、Pd量は40g/l¹となった。以上のようにして、図3(a)の斜視図及び(b)の断面図に示すように、くりぬかれて貫通孔の軸方向の長さ(排ガス流れ方向の長さ)が外周部に比して短くなったハニカム構造体15の断面中央部に触媒層が担持された触媒部16が形成され、その外周部に触媒成分をも含んだ複層構造の吸着層が担持された吸着部17が形成された吸着・触媒体IIIを得た。

【0049】吸着・触媒体IV；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体の断面の中心から半径40mmの円周上を4等分する4つの点をそれぞれ中心とした半径25mm、貫通孔の軸方向長さ100mmの円柱部4箇所に吸着・触媒体Iと同様にして触媒層を担持、焼成し、残

15

りの部分にZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図4に示すように、ハニカム構造体15に触媒層が担持された触媒部16が複数形成され、その他の部分に吸着層が担持された吸着部17が形成された吸着・触媒体IVを得た。

【0050】吸着・触媒体V；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体を用い、その断面の直径方向に延びる直線を64mmと80mmに区分する直交線を境界として、ハニカム構造体を小断面積部と大断面積部に2分したうちの、小断面積部には吸着・触媒体Iと同様にして触媒層を担持、焼成し、大断面積部には、吸着・触媒体Iと同様にしてZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図5に示すように、ハニカム構造体15の断面を2分する境界の一方の側に触媒層が担持された触媒部16が形成され、もう一方の側に吸着層が担持された吸着部17が形成された吸着・触媒体Vを得た。

【0051】吸着・触媒体VI；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体を用い、その断面の中心を通る直線で4等分される4つの部分のうちの中心点で接触し対向する2つの部分に、吸着・触媒体Iと同様にして触媒層を担持、焼成し、残りの2つの部分に、吸着・触媒体Iと同様にしてZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図6に示すように、ハニカム構造体15の断面の中心を通る直線で4等分される4つの部分のうちの中心点で接触し対向する2つの部分に、触媒層が担持された触媒部16が形成され、残りの2つの部分に吸着層が担持された吸着部17が形成された吸着・触媒体VIを得た。

【0052】吸着・触媒体VII；外径144mmφ、内径45mmφ、長さ100mmの中空円筒状のコーゼライト質ハニカム構造体（リブ厚300μm、セル密度300セル/平方インチ）と外径44mmφ、長さ100mmの円柱状のコーゼライト質ハニカム構造体（リブ厚100μm、セル密度400セル/平方インチ）を低膨張セラミック接合材で接合し、吸着・触媒体用担体とした。当担体の外周部を構成する300セル/平方インチのハニカム構造体に、吸着・触媒体Iと同様にして触媒層を担持、焼成し、中央部を構成する400セル/平方インチのハニカム構造体に、吸着・触媒体Iと同様にしてZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図7に示すように、ハニカム構造体15の断面中央部のセル密度が高い部分に、吸着層が担持された吸着部17が形成され、その外周部のセル密度が低い部分に、触媒層が担持された触媒部16が形成された吸着・触媒体VIIを得た。

【0053】〔吸着体の作製〕：

吸着体I；直径144mmφ、長さ100mmの日本碍子(株)製コーゼライト質ハニカム構造体（リブ厚150μm、セル密度400セル/平方インチ）の断面の中心点から半径44mm、貫通孔の軸方向長さ100mm

の部分を作りぬいて、吸着体用担体とし、吸着・触媒体Iと同様にして、ZSM-5担持、焼成した。以上のようにして、図8に示すように、ハニカム構造体15の断面中央部に吹き抜け部18が形成された吸着体Iを得た。すなわち、吸着体Iは吸着・触媒体Iの触媒部を吹き抜け部としたものである。

【0054】吸着体II；上記吸着・触媒体Iと同じハニカム構造体の断面の中心から半径40mmの円周上を4等分する4つの点をそれぞれ中心とした半径25mm、貫通孔の軸方向長さ100mmの4つの部分を作りぬいて、吸着体用担体とし、吸着・触媒体Iと同様にしてZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図9に示すように、ハニカム構造体15に吹き抜け部18が複数形成された吸着体IIを得た。すなわち、吸着体IIは吸着・触媒体IVの触媒部を吹き抜け部としたものである。

【0055】吸着体III；一辺が100mmである立方体形状のコーゼライト質ハニカム構造体に、貫通孔の軸方向と垂直方向に貫通する断面が50mm×20mmのくりぬきを20mmの間隔で2箇所設けて、吸着体用担体とし、吸着・触媒体Iと同様にしてZSM-5を担持、焼成した。以上のようにして、図10に示すように、ハニカム構造体15に、貫通孔の軸方向と垂直方向に貫通する吹き抜け部18が形成された吸着体IIIを得た。

【0056】〔触媒体の作製〕：

触媒体I、II、III、IV；直径93mmφ、長さ33mm（触媒体I）、直径φ99mmφ、長さ99mm（触媒体II）、直径φ144mmφ、長さ100mm（触媒体III）、及び直径φ76mmφ、長さ88mm（触媒体IV）の4種類の日本碍子(株)製コーゼライト質ハニカム構造体（リブ厚150μm、貫通孔数400セル/平方インチ）にγ-Al₂O₃・CeO₂（重量比70：30）を0.23g/cc担持し、次いで、Pd、Pt、Rhを6：5：1の比となるよう80g/ft³担持し、550℃で焼成して、触媒体I、II、III、IVを得た。

【0057】〔電気通電加熱式ヒーターの調製〕：平均粒径44μm以下のFe粉末、Cr-30Al粉末（重量%）、Fe-50Al粉末（重量%）、Fe-20B粉末（重量%）及びY₂O₃粉末をFe-18Cr-8Al-0.05B-0.5Y₂O₃という組成になるように添加、混合した。この混合物100gあたり、メチルセルロース4gを有機バインダーとして、また、オレイン酸1gを酸化防止剤として添加し、混合した。このように坯土を調製した後、円柱形状のハニカム成形体を押出成形し、得られたハニカム成形体を大気中、90℃で16時間乾燥し、次いで、水素雰囲気下で1325℃に2時間保持して焼結した。更に、空気中1150℃で30分間熱処理を行ってハニカム構造体を得た。得られたハニカム構造体の多孔度は3%であった。

【0058】上記方法により得られた外径93mmφ、

50

17

厚さ 2.5 mm、隔壁厚さ 0.1 mm、六角セルよりなるセル密度 450 セル/平方インチのハニカム構造体に対して、バンドソーを用いた研削加工により、図 25 に示すようにスリット 12 を貫通孔の軸と平行な方向に 6 箇所、スリット間のセル数が 7 個となるようにして形成し、ヒーターの抵抗が 50 mΩ になるよう調節した。次いで、ヒーター上に、触媒体 I と同一の触媒層を被覆し、電極 11 をヒーターに配設し、SUS 製の缶体内に該缶体と絶縁をとりながら収納した。ヒーターの有効体積は 0.13 l であった。

【0059】〔排ガス浄化システムの構成〕：上記により得られた吸着・触媒体、吸着体、触媒体及び電気通電加熱式ヒーターを用いて以下に示すような排ガス浄化システムを構成した。なお、吸着・触媒体、吸着体及び触媒体の種類を示すローマ数字と図中の参照符号との区別を明確にするため、以下のシステムの説明において、図中の参照符号は括弧 () を付して記述した。

【0060】システム A；図 11 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路の上流側に吸着・触媒体 I (21) を、その下流側に触媒体 II (42) を設置した。また、エンジン(1)と吸着・触媒体 I (21) の間には、上流側に A/F 調節用の O₂ センサー(2) を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3) を設置した。エンジンマニホールド出口より吸着・触媒体 I (21) までの距離は 600 mm、吸着・触媒体 I (21) と触媒体 II (42) との間隔は 30 mm とした。更に、エンジンマニホールド出口より 1200 mm の位置に触媒体 III (図示せず) を設置した。

【0061】システム B；図 12 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、エンジン(1)側から触媒体 I (41)、吸着・触媒体 III (23)、触媒体 II (42) の順に設置し、また、エンジン(1)と触媒体 I (41) の間には、上流側に A/F 調節用の O₂ センサー(2) を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3) を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体 I (41) までの距離は 600 mm、触媒体 I (41)、吸着・触媒体 III (23)、触媒体 II (42) の各間隔は 30 mm とした。更に、エンジンマニホールド出口より 1200 mm の位置に触媒体 III (図示せず) を設置した。

【0062】システム C；図 13 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、エンジン(1)側から、吸着・触媒体 III (23)、電気通電加熱式ヒーター(50)、触媒体 II (42) の順に設置し、また、エンジン(1)と吸着・触媒体 III (23) の間には、上流側に A/F 調節用の O₂ センサー(2) を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3) を設置した。エンジンマニホールド出口より吸着・触媒体 III (23) までの距離は 600 mm、吸着・触媒体 III (23)、電気通電加熱式ヒーター(50)、触媒体 II (42) の各間隔は 30 mm とした。更に、エンジンマニホールド出口より 1200 mm の位置

に触媒体 III (図示せず) を設置した。

【0063】システム D；図 14 に示すように、二次空気導入孔(3)と吸着・触媒体 III (23) の間に、更に触媒体 I (41) を設置した以外は、上記システム C と同様の構成とした。ただし、エンジンマニホールド出口より触媒体 I (41) までの距離を 600 mm とし、触媒体 I (41) と吸着・触媒体 III (23) の間隔を 30 mm とした。

【0064】システム E；図 15 に示すように、触媒体 I (41) と吸着・触媒体 III (23) の間に、更にもう 1 つの電気通電加熱式ヒーター(50') を配置した以外は上記システム D と同様の構成とした。なお、触媒体 I (41)、電気通電加熱式ヒーター(50')、吸着・触媒体 III (23) の各間隔は 30 mm とした。

【0065】システム F；図 16 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路の上流側に触媒体 I (41) を設置し、その下流側に吸着・触媒体 I' (21') 及び吸着・触媒体 I'' (21'') を隣接して設置した。更にその下流側に触媒体 II (42) を設置した。また、エンジン(1)と触媒体 I (41) の間には、上流側に A/F 調節用の O₂ センサー(2) を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3) を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体 I (41) までの距離は 600 mm、触媒体 I (41)、吸着・触媒体 I' (21')、吸着・触媒体 I'' (21'')、触媒体 II (42) の各間隔は 30 mm とした。更に、エンジンマニホールド出口より 1200 mm の位置に触媒体 III (図示せず) を設置した。

【0066】システム G；図 17 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、上流側から触媒体 I (41)、吸着・触媒体 V (25)、触媒体 II (42) の順に設置した。排気管(4)は内径 50 mm であるが、触媒体 I (41)、吸着・触媒体 V (25)、触媒体 II (42) の各設置部では下方に径が拡大されるように設計した。吸着・触媒体 V (25) は上部が触媒部(16)、下部が吸着部(17)となるように設置した。また、エンジン(1)と触媒体 I (41) の間には、上流側に A/F 調節用の O₂ センサー(2) を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3) を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体 I (41) までの距離は 600 mm、触媒体 I (41)、吸着・触媒体 V (25)、触媒体 II (42) の各間隔は 30 mm とした。更に、エンジンマニホールド出口より 1200 mm の位置に触媒体 III (図示せず) を設置した。

【0067】システム H；図 18 に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、上流側から触媒体 I (41)、吸着・触媒体 III (23)、触媒体 II (42) の順に設置した。排気管(4)の内径は吸着・触媒体 III (23) の前後で急激に絞り込まれており、吸着・触媒体 III (23) の外周部に形成された吸着部(17)の両端面と排気

管(4)の内壁との間隔は10mmで、吸着部(17)には中央部に形成された触媒部(16)に比して、排ガスが流れにくくなっている。また、エンジン(1)と触媒体I(41)の間には、上流側にA/F調節用のO₂センサー(2)を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3)を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体I(41)までの距離は600mm、触媒体I(41)、吸着・触媒体III(23)、触媒体II(42)の各間隔は30mmとした。更に、エンジンマニホールド出口より1200mmの位置に触媒体III(図示せず)を設置した。

【0068】システムI；図19に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、上流側から吸着・触媒体I(21)、触媒体II(42)の順に設置した。排気管(4)の内部には、吸着・触媒体I(21)の前方(上流側)に、排ガス流を吸着・触媒体I(21)の中央部に形成された触媒部(16)に絞り、触媒部(16)の排ガス流量が外周部に形成された吸着部(17)に比して多くなるようにするための排気流ガイド(5)を設けた。また、エンジン(1)と吸着・触媒体I(21)の間には、上流側にA/F調節用のO₂センサー(2)を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3)を設置した。エンジンマニホールド出口より吸着・触媒体I(21)までの距離は600mm、吸着・触媒体I(21)と触媒体II(42)の間隔は30mmとした。更に、エンジンマニホールド出口より1200mmの位置に触媒体III(図示せず)を設置した。

【0069】システムJ；図20に示すように、上記システムIの吸着・触媒体Iの代わりに吸着・触媒体II(22)を設置し、排気管(4)の内部には、吸着・触媒体II(22)の前方(上流側)に、排ガス流を吸着・触媒体II(22)の外周部に形成された触媒部(16)に流れやすくし、触媒部(16)の排ガス流量が中央部に形成された吸着部(17)に比して多くなるようにするための排気流ガイド(6)を設けた。その他の構成は上記システムIと同様である。

【0070】システムK；図21に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、上流側から触媒体I(41)、吸着・触媒体III(23)、触媒体IV(44)の順に設置した。吸着・触媒体III(23)は、断面中央部の触媒部(16)から排ガス流れ方向に延長した部分に形成された、くりかたされた空洞部を有する側の端面が下流側となるように配置し、その空洞部に触媒体IV(44)が、20mm挿入された状態で配置した。排気管(4)は吸着・触媒体III(23)の吸着部(17)から脱離したHCが全て一旦逆方向へ流れてから触媒体IV(44)を通過するよう設計した。また、エンジン(1)と触媒体I(41)の間には、上流側にA/F調節用のO₂センサー(2)を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3)を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体I(41)までの距離は600mm、触媒体I(41)、吸着・触媒体II

I(23)、触媒体IV(44)の各間隔は30mmとした。更に、エンジンマニホールド出口より1200mmの位置に触媒体III(図示せず)を設置した。

【0071】システムL；図22に示すように、エンジン(1)からの排ガス流路に、上流側から触媒体I(41)、吸着体I(31)、吸着・触媒体I(21)、触媒体II(42)の順に設置した。また、エンジン(1)と触媒体I(41)の間には、上流側にA/F調節用のO₂センサー(2)を、そして下流側に着火促進用の二次空気導入孔(3)を設置した。エンジンマニホールド出口より触媒体I(41)までの距離は600mm、触媒体I(41)、吸着体I(31)、吸着・触媒体I(21)、触媒体II(42)の各間隔は30mmとした。更に、エンジンマニホールド出口より1200mmの位置に触媒体III(図示せず)を設置した。

【0072】システムM；図23に示すように、上記システムBの吸着・触媒体IIIの代わりに、断面中央部に吹き抜け部(18)が形成された吸着体I(31)を設置した。その他の構成は上記システムBと同様である。

【0073】システムN；図24に示すように、上記システムBの吸着・触媒体IIIの代わりに、ハニカム構造体の貫通孔の軸方向と垂直方向に貫通する吹き抜け部が形成された吸着体III(33)を設置した。なお、吸着体III(33)は排ガス流れ方向と吹き抜け部の軸方向が平行となるように排気管内に設置し、かつ吹き抜け部から貫通孔へ排ガスの一部が流出するよう貫通孔端面は開放した。その他の構成は上記システムBと同様である。

【0074】〔排ガス浄化システムの評価〕：上記システムA～Nの排ガス浄化性能を評価すべく、排気量2000cc、4気筒エンジン搭載の試験車を使用して、FTP試験(LA-4モード)を実施した。なお、酸素過剰の排ガスを得るために簡易的に二次空気をエアポンプで各々の導入孔からエンジンクランクより90秒間、100l/minで導入した。また、電気通電加熱式ヒーターを構成に含むシステムの場合、電気通電加熱式ヒーターへの電力の投入は12Vバッテリーを用いて行い、エンジンクランク後30秒後から30秒間2kWで通電した。排ガスはCVS法により採取し、エミッション値を算出した。試験結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

21

システム	H C エミッション	
	B a g l A (g)	トータル (g / m i l e)
A	0 . 8 8	0 . 0 6 4
B	0 . 5 1	0 . 0 4 2
C	0 . 3 6	0 . 0 3 3
D	0 . 3 5	0 . 0 3 0
E	0 . 3 3	0 . 0 2 8
F	0 . 8 5	0 . 0 5 7
G	0 . 7 9	0 . 0 5 3
H	0 . 4 8	0 . 0 4 0
I	0 . 9 2	0 . 0 6 6
J	0 . 9 3	0 . 0 7 0
K	0 . 5 4	0 . 0 4 5
L	0 . 5 0	0 . 0 4 4
M	0 . 6 5	0 . 0 4 8
N	0 . 7 1	0 . 0 5 1

【 0 0 7 6 】 [温度分布の測定] : 上記システム C の F T P 試験時に、K 熱電対を、吸着・触媒体 I I I の触媒部の入口端面より 1 0 m m 内側の位置 (位置 A) 、吸着部の出口端面より 1 0 m m 内側の位置 (位置 B) 及び触媒体 I I の入口端面より 1 0 m m 内側の位置 (位置 C) にそれぞれセットし、F T P スタート時の温度分布 (位置 A が、1 0 0 ° C 、2 0 0 ° C 、3 0 0 ° C に到達した時の位置 B 及び位置 C の温度) を測定した。その結果を表 2 に示す。この結果より前方 (上流側) に位置する吸着・触媒体 I I I の吸着部出口の方が、後方 (下流側) に位置する触媒体 I I の入口より温度が低いことがわかる。

【 0 0 7 7 】

【表 2】

位置 A	位置 B	位置 C
1 0 0 ° C	5 8 ° C	7 2 ° C
2 0 0 ° C	7 6 ° C	1 2 5 ° C
3 0 0 ° C	9 4 ° C	2 0 6 ° C

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、内燃機関から排出される排ガス中の有害成分、特にコールドスタート時に大量発生する H C を効率よく浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 2】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 3】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 4】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 5】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 6】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

【図 7】本発明に係る吸着・触媒体の一実施例を示す説明図である。

10 【図 8】本発明に係る吸着体の一実施例を示す説明図である。

【図 9】本発明に係る吸着体の一実施例を示す説明図である。

【図 1 0】本発明に係る吸着体の一実施例を示す説明図である。

【図 1 1】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

20 【図 1 2】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 3】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 4】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 5】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 6】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

30 【図 1 7】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 8】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 1 9】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 2 0】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 2 1】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

40 【図 2 2】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 2 3】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 2 4】本発明に係る排ガス浄化システムの一実施例を示す説明図である。

【図 2 5】電気通電加熱式ヒーターの一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1 … エンジン、2 … O₂ センサー、3 … 二次空気導入孔、4 … 排気管、5 … 排気流ガイド、6 … 排気流ガイド、1 1 … 電極、1 2 … スリット、1 5 … ハニカム構造

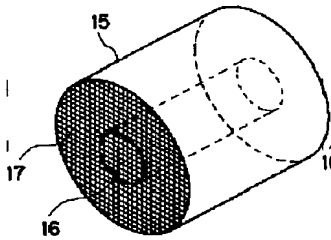
23

体、16…触媒部、17…吸着部、18…吹き抜け部、
21…吸着・触媒体I、21'…吸着・触媒体I'、2
1''…吸着・触媒体I''、22…吸着・触媒体II、23
…吸着・触媒体III、25…吸着・触媒体V、31…吸

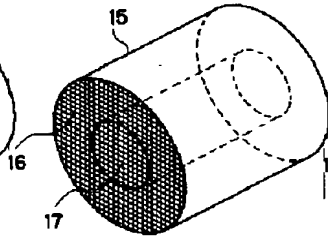
24

着体I、33…吸着体III、41…触媒体I、42…触
媒体II、44…触媒体IV、50、50'…電気通電加熱
式ヒーター

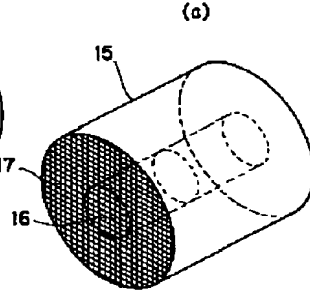
【図 1】



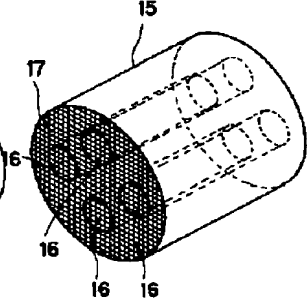
【図 2】



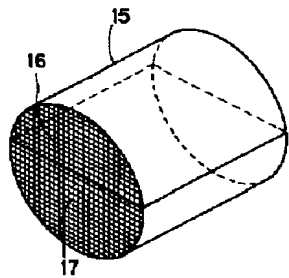
【図 3】



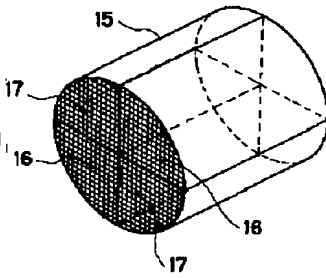
【図 4】



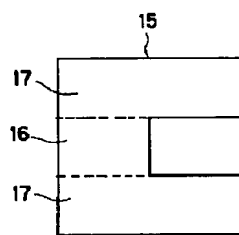
【図 5】



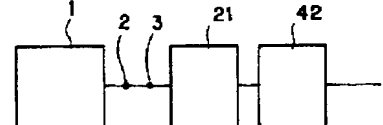
【図 6】



(b)

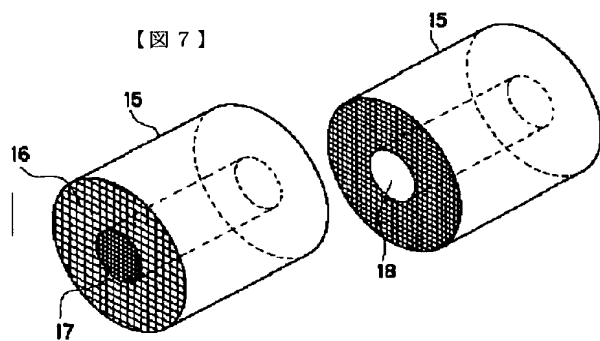


【図 11】

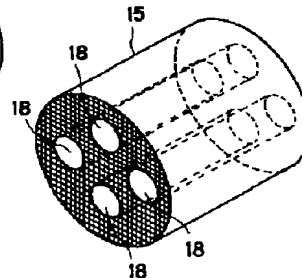


【図 8】

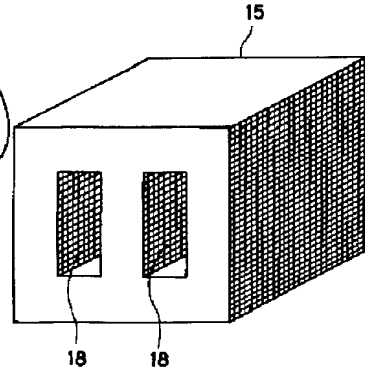
【図 7】



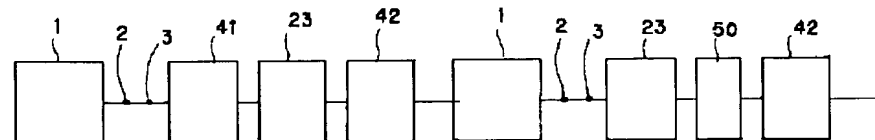
【図 9】



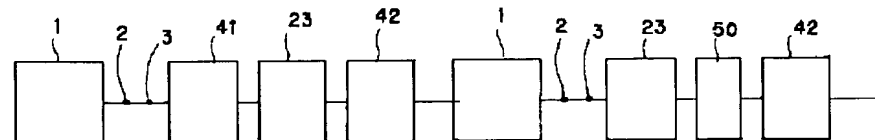
【図 10】



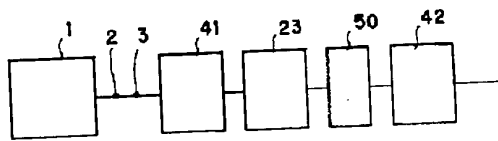
【図 12】



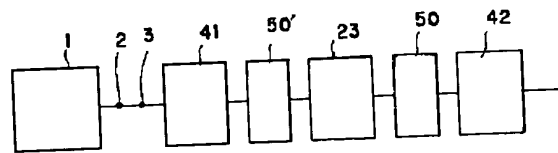
【図 13】



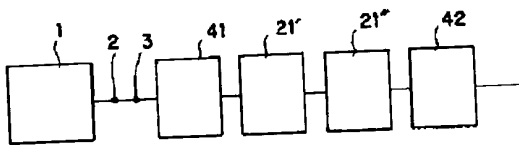
【図 14】



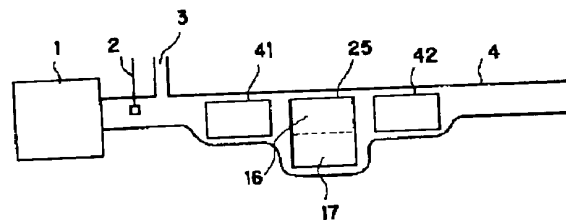
【図 15】



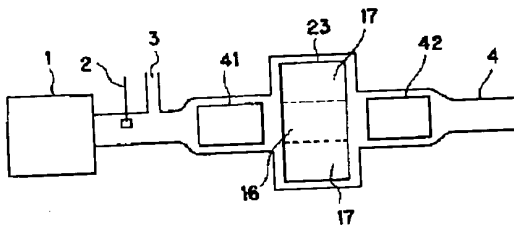
【図 16】



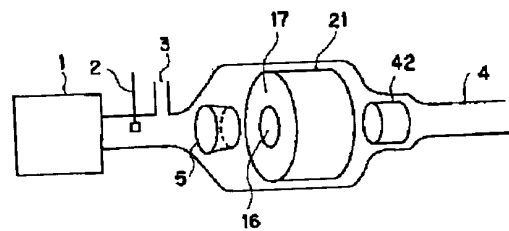
【図 17】



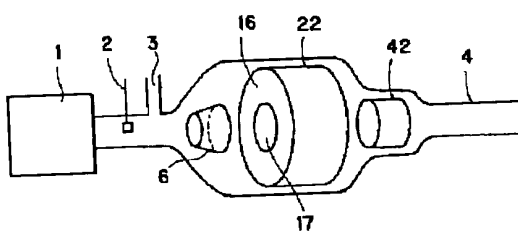
【図 18】



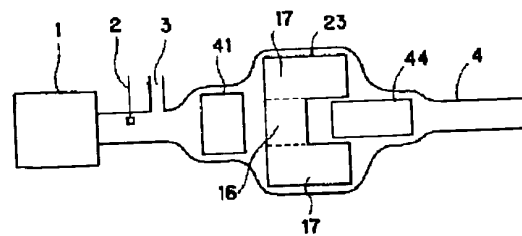
【図 19】



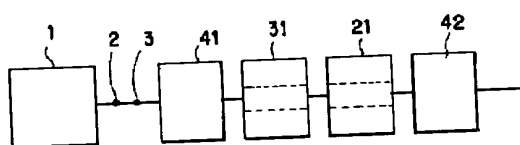
【図 20】



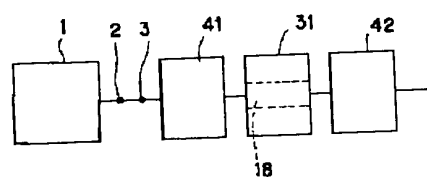
【図 21】



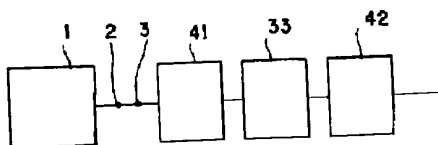
【図 22】



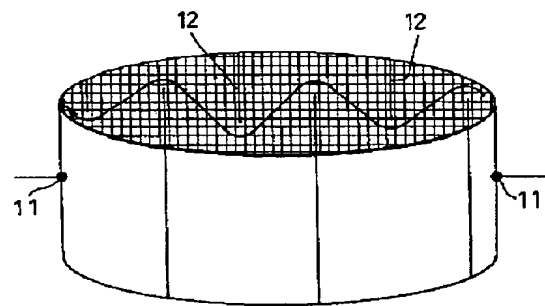
【図 23】



【図 24】



【図 2 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
53/86	ZAB			
53/94				
B01J 20/18		B		
20/28		A		
F01N 3/08	ZAB	A		
3/24	ZAB	E		
			B01D 53/34	ZAB
				120 D
			53/36	ZAB
				103 Z